

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/025088 A1

(51) 国際特許分類: C09K 11/64, 11/08, H01J 11/02, 17/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09261

(22) 国際出願日: 2002 年 9 月 11 日 (11.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-276300 2001 年 9 月 12 日 (12.09.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市  
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 河村 浩幸  
(KAWAMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒576-0022 大阪  
府 交野市 藤が尾 5-2 8-9 Osaka (JP). 青木 正樹  
(AOKI, Masaki) [JP/JP]; 〒562-0024 大阪府 箕面市粟生新家 5-1 2-1 Osaka (JP). 杉本 和彦 (SUGI-  
MOTO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒612-8485 京都府 京都市  
伏見区羽東師志水町 1 3 8-8-A-2 0 1 Kyoto (JP).  
大谷 光弘 (OTANI, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒590-0024 大  
阪府 堺市向陵中町 3-8-3 1 Osaka (JP). 日比野 純  
一 (HIBINO, Junichi) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府 寝屋  
川市 打上 9 1 9-1-A 7 1 2 Osaka (JP).(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒  
571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

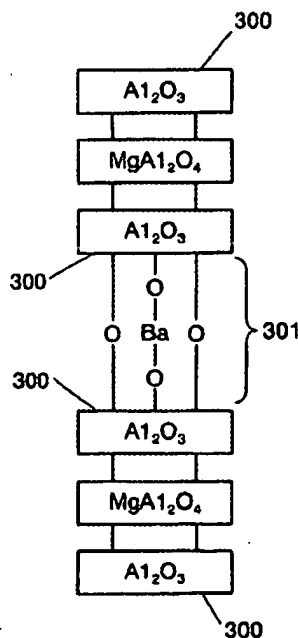
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORESCENT MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND PLASMA DISPLAY APPARATUS

(54) 発明の名称: 蛍光体とその製造方法およびプラズマディスプレイ装置



(57) Abstract: A blue fluorescent material such that adsorption of water by the surface of the blue fluorescent material is suppressed, degradation in luminance of the fluorescent material, change in chromaticity, or a discharge characteristic is improved and a plasma display device. In a fluorescent layer used in a plasma display, adsorption of water by the surface of the blue fluorescent material is suppressed, and degradation in luminance, change in chromaticity, or discharge characteristics of the fluorescent material are improved by selectively coating at least the surface in the vicinity of an end part of a mirror surface containing Ba atoms of the blue fluorescent material with an oxide or an oxide containing fluorine.

[続表有]

WO 03/025088 A1



---

(57) 要約:

青色蛍光体表面への水の吸着をおさえ、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行う蛍光体とそれを用いたプラズマディスプレイ装置である。

プラズマディスプレイに用いられる蛍光体層において、青色蛍光体のBa原子を含有する少なくとも鏡映面端部近傍に選択的に酸化物あるいは弗素を含有する酸化物をコーティングすることで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは、放電特性の改善を行うものである。

## 明 細 書

## 蛍光体とその製造方法およびプラズマディスプレイ装置

## 5 技術分野

本発明は例えば、テレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関し、特にその蛍光体層を構成する蛍光体に関する。

## 背景技術

- 10 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下PDPという）を用いた表示装置が、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

- PDPによるプラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色（赤、緑、  
15 青）を加法混色することによりフルカラー表示を行っている。フルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、蛍光体層を構成する蛍光体粒子がPDPの放電セル内で発生する紫外線によって励起されて各色の可視光を生成している。

- 20 蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する（Y G d） $\text{BO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ や $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、緑色を発光する $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、青色を発光する $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、まず、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応によって作成される（例えば、  
25 光体ハンドブック P219、225 オーム社参照）。この焼成により

得られた蛍光体粒子は、粉碎してふるいわけ（赤、緑の平均粒径：2  $\mu$ m～5  $\mu$ m、青の平均粒径：3  $\mu$ m～10  $\mu$ m）を行ってから使用している。蛍光体粒子を粉碎、ふるいわけ（分級）する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにして  
5 スクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）方がよりきれいな塗布面が得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増  
10 加し、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられるからである。

しかしながら、蛍光体粒子の粒径を小さくすることで蛍光体の比表面積が増加し、蛍光体表面の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの水や炭酸ガスあるいは、炭化水素系の有機物が付着しやすくなる。特に、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ や $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ からなる青色蛍光体の場合は、これらの結晶構造が $BaO \cdot 4Al_2O_3 \cdot MgAl_2O_4$ の3層（ただしEu、SrはBaの位置に入る）の層状構造を有しており、その層の中でBa原子を含有する層（Ba-O層）の酸素（O）に欠損を有していることが知られている。（例えば、デ  
15 イスプレイアンドイメージング 1999. Vol. 7, pp 225～234や応用物理、第70巻 第3号 2001年 pp 310）。そのため、このようなBa-O層の表面に空気中に存在する水が選択的に吸着する。その結果、パネル製造工程中で水が大量にパネル内に放出され、放電中に蛍光体やMgOと反応して輝度劣化や色度変化（色度変化によ  
20 る色ずれや画面の焼き付け）、あるいは駆動マージンの低下や放電電圧の  
25

上昇といった課題が発生する。

一方、これらの課題を解決するために、Ba-O層の欠陥を修復することを目的として、蛍光体表面に $Al_2O_3$ などの結晶薄膜を全面にコーティングする方法が開示されている（例えば特開2001-55567号公報）。しかしながら、蛍光体表面全面をコートすると、コートした薄膜によって紫外線の吸収が起こり、蛍光体の発光輝度が低下するという課題があった。

本発明は上記課題に鑑みなされたもので、青色蛍光体表面への水の吸着をおさえ、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行うことを目的とするものである。

#### 発明の開示

上記課題を解決するため、本発明の蛍光体およびその製造方法とプラズマディスプレイパネル装置は次の構成を有している。

すなわち、本発明の蛍光体は、紫外線により励起されて可視光を発光する $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x,y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の結晶構造からなる青色蛍光体であって、当該蛍光体のBa原子を含有する層の側面近傍を酸化物あるいは弗素を含有する酸化物でコーティングされている。そのため、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化を抑制し、放電特性を改善することができる。

さらに、本発明の蛍光体の製造方法は、青色蛍光体を構成する元素を含む金属塩あるいは有機金属塩と水性媒体を混合することにより混合液を作成する混合液作成工程と、この混合液を乾燥後焼成して $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x,y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の蛍光体を作成工程と、この蛍光体を弱酸性水溶液中で表面処理する工程と、さ

らにこの蛍光体のBa原子を含有する層の側面近傍を $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-\text{F})_2$ 、 $\text{La}_2(\text{O}-\text{F})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{O}-\text{F})_3$ でコーティングする工程よりなる。このように、青色蛍光体の作成工程にBa-O層側面へのコーティング工程を加えることによって、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、水や炭酸ガスに対して耐久性を有する蛍光体を製造することができる。

さらに、本発明のプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、この蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルとを備えたプラズマディスプレイ装置であって、  
10 蛍光体層は青色蛍光体層を有し、青色蛍光体層を構成する青色蛍光体は、Ba原子を含有する層の側面近傍が $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-\text{F})_2$ 、 $\text{La}_2(\text{O}-\text{F})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{O}-\text{F})_3$ の内のいずれか一種以上の物質でコーティングされた $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは $\text{Ba}_{1-x,y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ で表される化合物で構成されたプラズマディスプレイ装置である。そのため、輝度が向上するとともに、輝度劣化や色ずれが抑制され、輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置を提供することができる。  
20

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態によるPDPの電極配置の概略構成を示す平面図である。

25 図2は本発明の実施の形態によるPDPの画像表示領域の構造を示す

断面斜視図である。

図3は本発明の実施の形態によるプラズマディスプレイ装置の駆動のブロック図である。

図4は本発明の実施の形態によるPDPの画像表示領域の構造を示す  
5 断面図である。

図5は本発明の実施の形態によるPDPの蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

図6は本発明の実施の形態による青色蛍光体の原子構造を示す模式図である。

10

発明を実施するための最良の形態

まず、青色蛍光体のBa-O層側面を酸化物あるいは弗素を含む酸化物で選択的にコーティングすることによる作用効果について説明する。

PDPなどに用いられている蛍光体は、固相反応法や水溶液反応法等  
15 で作成されているが、粒子径が小さくなると欠陥が発生しやすくなる。特に固相反応では蛍光体を焼成後粉碎することで、多くの欠陥が生成することが知られている。また、パネルを駆動する時の放電によって生じる波長が147nmの紫外線によっても、蛍光体に欠陥が発生するということも知られている（例えば、電子情報通信学会 技術研究報告、E  
20 ID99-94 2000年1月27日）。

特に青色蛍光体である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ は、蛍光体自身、特にBa-O層に酸素欠陥を有していることも知られている（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 PP310）。

図6は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 青色蛍光体のBa-O層の構成を模  
25 式的に示した図である。この、Ba-O層は略六角板状構造をなし、C

軸表面となる鏡映面 300 とその側面の端部 301 とよりなる。従来の青色蛍光体については、これらの酸素欠陥の発生そのものが、輝度劣化の原因であるとされてきた。すなわち、パネル駆動時に発生するイオンによる蛍光体の衝撃によってできる欠陥や、波長 147 nm の紫外線によってできる欠陥が劣化の原因であるとされてきた。しかしながら、本発明者らは、輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、Ba-O 層の欠陥、特に鏡映面 300 の端部 301 近傍の欠陥に選択的に水や炭酸ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体が水と反応して輝度劣化や色ずれが起ることを見出した。すなわち、青色蛍光体中の Ba-O 層が水や炭酸ガスを吸着することによって、種々の劣化が起るという知見を得た。Ba-O 層に選択的に水が吸着しやすいことについては、Ba-O 結合を持つ物質の水和熱が  $-24.48 \text{ Kcal/mol}$  と負であることから裏付けされる(金属酸化物と複合酸化物、株式会社 講談社 1978 年 4 月 20 日 pp 41)。

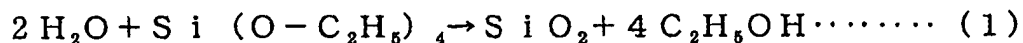
本発明は、これらの知見から青色蛍光体の水が吸着している Ba-O 層の側面すなわち鏡映面端部近傍のみに、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-\text{F})_2$ 、 $\text{La}_2(\text{O}-\text{F})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{O}-\text{F})_3$  等の酸化物や弗素含有酸化物を選択的に吸着させることで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作成工程やパネルの駆動時の青色蛍光体の劣化防止を行うものである。

ここで、Ba-O 層の鏡映面端部近傍のみに前記酸化物や弗素含有酸化物が析出する理由は、水分量が 0.025% 以下のアルコール溶液(無水アルコール)中に低い濃度の金属アルコキシドやアセチルアセトン等



を分散させた混合溶液に青色蛍光体を投入して分散、混合することによって、Ba-O層の側面である鏡映面端部に吸着している水(H<sub>2</sub>O)と金属アルコキシドが局所的に反応して(加水分解して)金属酸化物を析出させるからである。この反応をSiO<sub>2</sub>を例にとると、次の(1)式

5 のようになる。



この式(1)にしたがって、SiO<sub>2</sub>を水が吸着したBa-O層の鏡映面端部近傍に選択的に付けることができる。

以下、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

- 10     ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来のフラックスを用いた固相焼結法や、水溶液中でアルカリ等を加えて沈殿させる共沈法で作成した蛍光体の前駆体を熱処理して得る方法、あるいは蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作成する液体噴霧法等の蛍光体の製造方法が考えられるが、いずれの方法で作成した蛍光体を用いても、
- 15     Ba-O層近傍へのコーティング処理の効果があることが判明した。

ここで、蛍光体作成方法の一例として、青色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等の硝酸塩と、焼結促進剤としてのフラックス(AlF<sub>3</sub>、BaCl<sub>2</sub>)を少量加えて1400℃で2時間焼成

20     後、これを粉碎してふるい分けを行い、次に1500℃で2時間還元性雰囲気(H<sub>2</sub>5%のN<sub>2</sub>中)で焼成し、再び粉碎とふるい分けを行い蛍光体とする。

水溶液から蛍光体を作成する場合(液相法)は、上記硝酸塩を水に溶解後、アルカリを投入して共沈物(水和物)を作成し、それを水熱合成

25     (オートクレーブ中で結晶化)や、空気中で焼成、あるいは高温炉中に

噴霧して得られた粉体を  $1500^{\circ}\text{C}$  で 2 時間、還元性雰囲気 ( $\text{H}_2$  5 % の  $\text{N}_2$  中) で焼成して蛍光体とする。

次に、上記の方法で得られた青色蛍光体の Ba-O 層の鏡映面端部近傍に酸化物、弗素を含有する酸化物のコートを行う方法について述べる。

- 5 まず、前記方法で作成した青色蛍光体として、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$  あるいは  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$  を用い、溶媒として水分が 0.025 % 以下の溶媒、例えば無水アルコール類、トルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性溶媒等を用い、酸化物、弗素を含有する酸
- 10 化物の原料として、Si、Al、Zn、P、La、F を含有する有機化合物として金属アルコキシド、 $[\text{M}(\text{O}-\text{R})_n]$  (M は Si、Al、Zn、La、P、のうちのいずれか一種以上、R はアルキル基で、 $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (n は整数、あるいはアセチルアセトン金属塩))、 $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_n]$  (M は Si、Al、Zn、La、P、あるいはヘキサフルオロアセチルアセ
- 15  $n$  は整数)、あるいは珪フッ化水素酸 ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) 等を用い、これらの青色蛍光体、溶媒および Si、Al、Zn、P、La、F を含有する有機化合物を攪拌混合して、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  系青色蛍光体の Ba-O 層近傍で加水分解を起こさせ、そこに局所的に酸化物あるいは弗素を含む酸化物コート層を形成する。

- 20 コーティングする量は、蛍光体に対して輝度の低下を考慮して 0.01 % 以下が好ましい。また、溶媒中の水分が 0.025 % を超えると、混合溶液中で加水分解を起こし、蛍光体に付着しにくくなるため、0.025 % 以下の水分濃度が好ましい。次に、この混合溶液をろ過後、 $100^{\circ}\text{C}$  以上で乾燥した後、 $300^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$  で焼成することによって、
- 25  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  の表面の Ba-O 層の鏡映面端部近傍に酸化物ある

いは弗素を含む酸化物を選択的にコーティングすることができる。Si、Al、Zn、P、Laを含有する化合物は、前述の化合物以外に、シクルペンタジエニル化合物やジピバプロイルメタン化合物等を用いてもよい。

- 5     また、 $MgAl_2O_4$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $LaPO_4$ 等の複合酸化物のコーティングについては、2種類の金属アルコキシドやアセチルアセトンを前記化合物のモル比になるようにあらかじめ秤量して非水溶媒中に投入し、青色蛍光体と共にボールミルや攪はん機で混合してBa-O層の鏡映面端部近傍に選択的に吸着している水で加水分解を起こさせて、前記
- 10    複合酸化物をBa-O層側面に形成させることができる。

- このように従来の青色蛍光体粉作成工程にBa-O層の鏡映面端部近傍へのコーティング工程を加えることで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、水に対して強い（蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエージング工程あるいは、パネル駆動中に発生する水や炭酸ガスに
- 15    耐久性を持つ）撥水性を有する蛍光体を得られる。

- そして、本発明に係るプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、この蛍光体層が紫外線により励起されて発光するPDPを備え、青色蛍光体層は、粒度分布のそろったBa-O層の鏡映面
- 20    端部近傍に酸化物や弗素含有酸化物をコートした青色蛍光体粒子から構成されている。

- 撥水性物質がBa-O層側面にコーティングされた青色蛍光体粒子の粒径は $0.05\mu m \sim 3\mu m$ と小さく、粒度分布も良好である。また、蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であればさらに充填密度が
- 25    向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加する。し

たがって、プラズマディスプレイ装置の輝度も向上すると共に、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置が得ることができる。

ここで、蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ の範囲が  
5 さらに好ましい。また粒度分布は最大粒径が平均値の4倍以下で最小値が平均値の $1/4$ 以上がさらに好ましい。蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百nm程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が $2.0\ \mu\text{m}$ 以下になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率は  
10 高い状態に保たれる。また蛍光体粒子の粒径が $3.0\ \mu\text{m}$ 以上であると、蛍光体層の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以上必要となり、放電空間が十分確保できなくなるが、蛍光体粒子の粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であると、欠陥が生じやすく、輝度が向上しなくなる。青色蛍光体にコーティングされる酸化物および弗素系含有酸化物の厚みは、その効果が発揮される必要最小限に  
15 するのが望ましい。そのため蛍光体に対して $0.01$ 重量%以下の量が望ましい。

また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の $8 \sim 25$ 倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ放電空間を十分に確保することができるので、プラズマディスプレイ装置における輝度を  
20 高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であるとその効果は大きい（映像情報メディア学会 IDY2000-317. P P 32）。

ここで、プラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ あるいは  
25  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができ

る。ここで、前記化合物におけるXの値は、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ であれば、上記と同様の理由から好ましい。

5 プラズマディスプレイ装置における赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ あるいは $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、赤色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ であれば、輝度および輝度劣化に対して優れた効果を発揮するため好ましい。

10 プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ あるいは $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、上記緑色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ であることが、輝度および輝度劣化に対して優れた効果を発揮するため好ましい。

以下、本発明の一実施の形態に係るプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

15 図1はPDPにおける電極配置の構成を示す概略平面図であり、図2はPDPの画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。この図1、図2を参照しながらPDPの構造について説明する。

20 図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）に設けられたN本の表示電極103およびN本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、背面ガラス基板102に設けられたM本のアドレス電極群107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121などからなり、各電極  
25 103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを有して

おり、表示スキャン電極 104 とアドレス電極 107 との交点にセルが形成されている。

この PDP 100 は、図 2 に示すように、前面ガラス基板 101 の 1 主面上に表示電極 103、表示スキャン電極 104、誘電体ガラス層 105、MgO 保護層 106 が配された前面パネルと、背面ガラス基板 102 の 1 主面上にアドレス電極 107、誘電体ガラス層 108、隔壁 109、および蛍光体層 110R、110G、および Ba-O 層の側面近傍が酸化物あるいは弗素含有酸化物でコートされた蛍光体粒子によって形成された蛍光体層 110B が配置された背面パネルとを張り合わせ、  
10 前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間 122 内に放電ガスを封入することにより構成されている。

プラズマディスプレイ装置の表示駆動を行う場合は、図 3 に示すように PDP 100 に表示ドライバ回路 153、表示スキャンドライバ回路 154、アドレスドライバ回路 155 を接続し、コントローラ 152 の  
15 制御に従い、点灯させようとするセルにおいて、表示スキャン電極 104 とアドレス電極 107 に信号電圧を印加してその間でアドレス放電を行った後、表示電極 103、表示スキャン電極 104 間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示  
20 される。

次に、上述した PDP 100 について、その製造方法を図 4 および図 5 を参照しながら説明する。

#### ① 前面パネルの作成

25 前面パネルは、前面ガラス基板 101 上に、まず各 N 本の表示電極 1

03および表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している。）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層の表面にMgO保護層106を形成することによって作成する。表示電極103および表示スキャン電極104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成する。

誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（例えば560℃で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約20μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えばPbO（70wt%）、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（15wt%）、SiO<sub>2</sub>（10wt%）、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（5wt%）と有機バインダ（α-ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物を使用する。

ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（例えば、グリセルトリオレエート）を混入させてもよい。

MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）から成るものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約0.5μm）となるように形成する。

## ②背面パネルの作成

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによってM本のアドレス電極107を列方向に配列した状態で形成する。その上に鉛系のガラス材

料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して誘電体ガラス層 108 を形成し、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって、隔壁 109 を形成する。この隔壁 109 により、放電空間 122 はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

図 4 は PDP 100 の一部断面図である。同図に示すように、隔壁 109 の間隙寸法  $W$  が一定値 32 インチ～50 インチの HD-TV に合わせて  $130\ \mu\text{m}$ ～ $240\ \mu\text{m}$  程度に規定される。

そして、隔壁 109 間の溝に、赤色（R）、緑色（G）、Ba-O 層側面が酸化物あるいは弗素を含有する酸化物でコートされた青色（B）の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを  $400\sim 590^\circ\text{C}$  の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層 110R、110G、110B を形成する。

この蛍光体層 110R、110G、110B のアドレス電極 107 上における積層方向の厚み  $L$  は、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ 8～25 倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも 8 層、好ましくは 20 層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みになると、蛍光体層の発光効率は増加しない。これは、20 層程度積層された厚みを超えると、放電空間 122 の大きさを十分に確保できなくなるからである。

また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ、



積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、さらに発光効率が高まる。

### ③パネル張り合わせによるPDPの作成

- 5      このようにして作成された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば450℃程度で10～20分間焼成して気密シール層121（図1）を形成することにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空（例え
- 10      ば、 $1 \times 10^{-4}$  Pa）に排気した後、放電ガス（例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス）を所定の圧力で封入することによってPDP100を作成する。

### ④蛍光体層の形成方法について

- 図5は蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いる
- 15      インキ塗布装置200の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッド230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッド230に加圧されて供給される。

- ヘッド230にはインキ室230aおよびノズル240が設けられて
- 20      おり、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるように構成されている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため $30 \mu\text{m}$ 以上とし、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のため隔壁109間の間隔W（約 $130 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ ）以下にすることが望ましく、通常 $30 \mu\text{m} \sim 1$
- 25       $30 \mu\text{m}$ に設定している。

ヘッダ 230 は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ 230 を走査させるとともにノズル 240 から蛍光体インキ 250 を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板 102 上の隔壁 109 間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は 25℃において、1500～30000センチポアズ（CP）の範囲に保たれている。

なお、上記サーバ 210 には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ 230 は、インキ室 230a やノズル 240 の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作成されたものである。

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500～30000センチポアズ（CP）となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（0.1～5wt%）等を添加してもよい。

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、または  $Y_{2-x}O_3:Eu_x$  で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成する Y 元素の一部が Eu に置換された化合物である。ここで、Y 元素に対する Eu 元素の置換量 X は、 $0.05 \leq X \leq 0.20$  の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用で

きにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発  
光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使  
用できなくなるためである。

緑色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ 、または $Zn_{2-x}SiO_4:$   
5  $Mn_x$  で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$  は、そ  
の母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、  
 $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$  は、その母体材料を構成するZn元素の一部がM  
nに置換された化合物である。ここで、Ba元素およびZn元素に対す  
るMn元素の置換量Xは、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同  
10 様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$  の範囲となることが好ましい。

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}$   
 $Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}Mg$   
 $Al_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  は、その母体材  
料を構成するBa元素の一部がEuあるいはSrに置換された化合物で  
15 ある。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量Xは上記と同様の理  
由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq$   
 $0.5$  の範囲となることが好ましい。

蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやア  
クリル樹脂を用い（インキの0.1～10wt%を混合）、溶媒としては、  
20  $\alpha$ -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、  
バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチ  
レングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

本実施の形態において、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴  
霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

## 25 ①青色蛍光体

まず  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$  の青色蛍光体について述べる。混合液作成工程において、原料となる、硝酸バリウム  $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム  $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム  $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム  $Eu(NO_3)_3$  をモル比が  $1-x : 1 : 10 : x$  ( $0.03 \leq x \leq 0.25$ ) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作成する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

次に、水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高压容器中で所定温度（ $100 \sim 300^\circ C$ ）、所定圧力（ $0.2 MPa \sim 10 MPa$ ）の下で水熱合成（ $12 \sim 20$  時間）を行う。

次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を 5%、窒素を 95% 含む雰囲気中、所定温度、所定時間、例えば  $1350^\circ C$  で 2 時間焼成し、次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$  を得ることができる。

水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は形状が球状となり、かつ平均粒径が  $0.05 \mu m \sim 2.0 \mu m$  程度の粒径が得られ、従来の固相反応から作成されるものに比べて小さく形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光体粒子の軸径比（短軸径／長軸径）が、例えば  $0.9$  以上  $1.0$  以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

次に、この青色蛍光体の  $Ba-O$  層側面近傍に撥水処理を行う工程であるが、まず金属アルコキシドとして、珪酸エチル  $[Si(O-C_2H_5)]$

4] (珪酸エチルの量は蛍光体に対して0.01%とする)を用い、溶剤として水分量が0.015%のエチルアルコール( $C_2H_5OH$ )を用い、  
5 蛍光体、アルコキシド、溶剤の3者を攪拌混合し(混合時間は2時間～24時間)、次に溶剤を除去した後100℃で乾燥し、この乾燥粉末を焼成する(焼成温度と時間は300℃～600℃で20分～2時間である)。  
なお、焼成後蛍光体に付着する $SiO_2$ の量は、0.001～0.01重量%になるように混合液と蛍光体の量を調整する。

次に、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体について述べる。この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作成する。以下、その使用する原料について説明する。

原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_3$ を必要に応じたモル比となるようにし、さらにフラックスとして $AlF_3$ とを混合し、所定の温度(1300℃～1400℃)、所定の焼成時間(12～20時間)を経ることにより、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒子の平均粒径は、0.1 $\mu m$ ～3.0 $\mu m$ 程度のものが得られる。

20 次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気中で所定温度(1000℃から1600℃)2時間焼成した後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作成する。

次に、この蛍光体の $Ba-O$ 層側面に撥水処理を行う。撥水処理の原材料はアルミニウムアセチルアセトン $[Al(C_5H_7O_2)_3]$ を用い、溶剤として水分濃度が0.01%メタノール( $CH_3OH$ )を用い、これらの

25

混合溶液を作成する。次に、これを蛍光体と共にボールミル等によく混合し、アルコールを除去した後100℃で乾燥し、この乾燥粉末を焼成する(焼成温度と時間は300℃～600℃で20分～2時間である)。なお、付着する $Al_2O_3$ の量は蛍光体に対して0.001～0.01重量%になるように混合液と蛍光体の比を調整する。

## ②緑色蛍光体

まず、 $Zn_{2-X}SiO_4:Mn_X$ の緑色蛍光体について述べる。混合液作成工程において、原料である硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸珪素 $Si(NO_3)_2$ 、硝酸マンガ $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $2-X:1:X$ ( $0.01 \leq X \leq 0.10$ )となるように混合し、次にこの混合溶液をノズルから超音波を印加しながら1500℃に加熱した焼成炉中に噴霧して緑色蛍光体を作成する。

次に、 $Ba_{1-X}Al_{12}O_{19}:Mn_X$ の緑色蛍光体について述べる。混合液作成工程において、原料である硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸マンガ $Mn(NO_3)_2$ がモル比で $1-X:12:X$ ( $0.01 \leq X \leq 0.10$ )となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作成する。

次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液(たとえばアンモニア水溶液)を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力、例えば温度100～300℃、圧力0.2MPa～10MPaの条件下で所定時間、例えば、2～20時間水熱合成を行う。

その後、乾燥することにより、所望の $Ba_{1-X}Al_{12}O_{19}:Mn_X$ が得ら

れる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ 程度となり、その形状が球状となる。次に、この粉体を空气中で $800^{\circ}\text{C}$ ～ $1100^{\circ}\text{C}$ でアニール処理した後、分級して、緑色の蛍光体とする。

### 5 ③赤色蛍光体

まず、 $(Y, Gd)_{1-x}B O_3 : E u_x$ の赤色蛍光体について述べる。混合液作成工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_6$ と水硝酸ガドリニウム $Gd_2(NO_3)_6$ とホウ酸 $H_3BO_3$ と硝酸ユーロピウム $E u_2(NO_3)_6$ を混合し、モル比が $1-X : 2 : X$  ( $0.05 \leq X \leq 0.20$ ) でYとGdの比は65対35となるように混合し、次にこれを空气中で $1200^{\circ}\text{C}$ ～ $1350^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

次に、 $Y_{2-x}O_3 : E u_x$ の赤色蛍光体について述べる。混合液作成工程において、原料である硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_6$ と硝酸ユーロピウム $E u(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-X : X$  ( $0.05 \leq X \leq 0.30$ ) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作成する。次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を添加し、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $0.2\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ の条件下で、3～12時間の水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $Y_{2-x}O_3 : E u_x$ が得られる。

次にこの蛍光体を空气中で $1300^{\circ}\text{C}$ ～ $1400^{\circ}\text{C}$ 、2時間のアニール処理の後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得ら

れる蛍光体は粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性の優れた蛍光体層を形成するのに適している。

5      なお、上述したPDP100の蛍光体層110R、110Gについてはコーティングなしのものを、蛍光体層110Bには、蛍光体のBa-O層側面近傍のみに撥水処理された蛍光体粒子をそれぞれ使用した。特に、従来の青色蛍光体は、本発明の蛍光体と比べて輝度が低く、各工程  
10      中の劣化が大きいため3色同時に発光した場合の白色の色温度は低下する傾向があった。そのため、プラズマディスプレイ装置においては、回路的に青色以外の蛍光体（赤、緑）のセルの輝度を下げることにより白表示の色温度を改善していたが、本発明にかかる製造方法により製造された青色蛍光体を使用すれば、青色セルの輝度が高まり、またパネル作成工程中における劣化も少ないため、他の色のセルの輝度を意図的に下  
15      げることが不要となる。

15      したがって、全ての色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となり、全ての色のセルの輝度をフルに使用することができるので、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができる。勿論、全色にコーティングを行うことでさらにPDPの特性を改善できる。

20      また、本発明に係る青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を、撥水処理を行った青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度および輝度劣化に優れたものが得られる。

25      【実施例】



本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作成し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を以下に説明する。

- 作成した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち
- 5 (リピッチ150 $\mu$ mのHD-TV仕様)、誘電体ガラス層の厚みは20 $\mu$ m、MgO保護層の厚みは0.5 $\mu$ m、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作成した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、表3に記載したような放電ガス圧で封入されている。
- 10 サンプル1～10のプラズマディスプレイ装置に用いる各青色蛍光体粒子には、Ba-O層側面近傍に酸化物、あるいは弗素を含有した酸化物がコーティングされた蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表1に示す。

15

20

25

【表 1】

試料 番号	青色蛍光体[Ba(1-x)MgA1 <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu]			赤色蛍光体[(Y,Gd)1-xBO <sub>3</sub> :Eu]			緑色蛍光体[Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn]		
	Euの量 x,y	製造方法	Ba-O層コート材料	Euの量 x	製造方法	コート材料	Mnの量 x	製造方法	コート材料
1	X=0.03	水熱合成法	SiO <sub>2</sub>	X=0.1	固相反応法	なし	X=0.01	噴霧法	なし
2	X=0.05	固相反応法 (フラックス法)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X=0.2	噴霧法	"	X=0.02	水熱合成法	"
3	X=0.1	噴霧法	ZnO	X=0.3	水溶液法	"	X=0.05	固相反応法	"
4	X=0.2	水溶液法	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	X=0.15	水熱合成法	"	X=0.1	"	"
	青色蛍光体[Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>y</sub> MgA1 <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu]			赤色蛍光体[Y <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub> :Eu]			緑色蛍光体[Ba <sub>1-x</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>18</sub> :Mn]		
5	X=0.03 Y=0.1	固相反応法 (フラックス法)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X=0.01	水熱合成法	コートなし	X=0.01	水熱合成法	コートなし
6	X=0.1 Y=0.3	水熱合成法	LaPO <sub>4</sub>	X=0.1	噴霧法	"	X=0.02	噴霧法	"
7	X=0.1 Y=0.5	噴霧法	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	X=0.15	水溶液法	"	X=0.05	固相反応法	"
8	X=0.2 Y=0.3	固相反応法	Si(O-F) <sub>2</sub>	X=0.2	固相反応法	"	X=0.1	"	"
9	"	"	La <sub>2</sub> (O-F) <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	"
10	X=0.1 Y=0.5	"	Al <sub>2</sub> (O-F) <sub>3</sub>	X=0.15	水溶液法	"	X=0.01	水熱合成法	"
11*	"	固相反応法	コーティングなし	"	"	"	"	"	"
12*	"	"	"	"	"	"	"	"	"
13*	"	"	Al <sub>2</sub> (O-F) <sub>3</sub> 全面コート	"	"	"	"	"	"

試料番号 11,12,13 は比較例

サンプル 1～4 は、赤色蛍光体に  $(Y, Gd)_{1-x}B O_3 : Eu_x$ 、緑色  
蛍光体に  $(Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x)$ 、青色蛍光体に  $(Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x)$  を用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発  
光中心となる  $Eu$ 、 $Mn$  の置換比率、すなわち  $Y$ 、 $Ba$  元素に対する  $Eu$   
5  $u$  の置換比率、および  $Zn$  元素に対する  $Mn$  の置換比率を表 1 のように  
変化させたものである。

サンプル 5～10 は、赤色蛍光体に  $(Y_{2-x}O_3 : Eu_x)$ 、緑色蛍光体に  
 $(Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x)$ 、青色蛍光体に  $(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x)$  を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法  
10 の条件および発光中心の置換比率を表 1 のように変化させたものである。

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表 1 に示す各蛍光  
体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作成した。そ  
のときの蛍光体インキの粘度 (25℃) について測定した結果を、いず  
れも粘度が 1500CP～30000CP の範囲に保たれている。形成  
15 された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体イ  
ンキが塗布されていた。

また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平  
均粒径  $0.1 \mu m \sim 3.0 \mu m$ 、最大粒径  $8 \mu m$  以下の粒径のものが各  
サンプルに使用されている。

20 次に、比較サンプル 11、12、13 について説明する。まず、サン  
プル 11、12 の各色蛍光体粒子には、蛍光体粒子に撥水処理を行なっ  
ていない蛍光体を用いた。サンプル 13 は、青色蛍光体については、全  
面  $Al_2(O-F)_3$  をコーティングし、その他の色はコーティングなし  
のサンプルである。

25 (実験 1)

- 作成されたサンプル 1 ～ 10 および比較サンプル 11、12、13 について、背面パネル製造工程における蛍光体焼成工程（520℃、20分）において、各色の輝度がどう変化するかをモデル実験（各色の焼成前後の変化率、焼成前は粉体の焼成後はペーストを塗布、焼成後の輝度を測定）で行い輝度および輝度変化率を測定した。

（実験 2）

パネル製造工程におけるパネル張り合せ工程（封着工程 450℃、20分）前後の各蛍光体の輝度変化（劣化）率を測定した。

（実験 3）

- 10 パネルを各色に点燈した時の輝度および輝度劣化変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧 200V、周波数 100kHz の放電維持パルスで 100 時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率（ $\frac{\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}}{\text{印加前の輝度}} \times 100$ ）を求めた。
- 15 また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあれば、ありとしている。また、パネルの輝度分布については白表示時の輝度を輝度計で測定して、その全面の分布を示した。

- これら実験 1 ～ 3 の各色の輝度および輝度劣化変化率についての結果
- 20 を表 2 に示す。

【表 2】

試料 番号	背面パネル工程蛍光体 焼成 520°Cによる 輝度劣化率(%)			パネル張り合せ工程 封着時(450°C)における 蛍光体の輝度劣化率			背面パネル工程蛍光体 焼成 520°Cによる 輝度劣化率(%)			アドレス放電時 のアドレスミス の有無	青色全面点灯 時の輝度 Cd/cm <sup>2</sup>
	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色		
1	-0.6	-1.2	-4.9	-4.8	-2.6	-13	-3.5	-4.4	-14.5	なし	79.2
2	-0.8	-1.3	-4	-4.2	-2.4	-13.2	-4.3	-4.1	-14.2	.	82.2
3	-0.9	-1.4	-4.5	-2.8	-2.3	-12.9	-4.5	-4	-14.6	.	88.2
4	-0.8	-1.4	-4.7	-2.9	-2.2	-12.7	-4	-4.2	-14.1	.	88.2
5	-0.5	-1.5	-4.9	-2.8	-2	-12.9	-3.8	4.3	-14.8	.	85.8
6	-1.2	-1.2	-4.3	-2.5	-2.3	-12.6	-3.9	-4.1	-14.9	.	88.8
7	-0.8	-1.4	-4.5	-2.7	-2.4	-12.343	-4.1	-4.209	-14.7	.	87
8	-0.6	-1.2	-4.3	-2.8	-2.5	-12.5	-4.3	-4.3	-15.1	.	91.2
9	-0.5	-1.5	-4.1	-2.4	-2.1	-12.8	-3.9	-4.1	-15.6	.	91.8
10	-0.7	-1.3	-4.2	-2.3	-2.3	-13	-3.8	-4.1	-14.8	.	88.8
11	-5.5	-1.5	-4.1	-21.5	-2.1	-13.2	-35	-4.1	-15.6	あり	45.8
12	-6	-1.3	-4.2	-22.3	-2.3	-13.5	-34.1	-4.2	-15.8	あり	45.5
13	-0.4	-1.3	-4.2	-4.8	-2.3	-13.2	-3.6	-4.2	-14.8	なし	69

\* 試験条件 11, 12, 13 は比較例

表2に示すように比較サンプル11、12、13において、青色蛍光体に撥水処理を施していないサンプルでは、各工程における輝度劣化率  
5 34.1～35%の輝度低下が見られるのに対し、サンプル1～10については青色の変化率がすべて5%以下の値となっており、しかもアドレスミスもない。また、青色蛍光体全面に $Al_2(O-F)_3$ をコーティングした比較サンプル13においては、Ba-O層側面近傍に $Al_2(O-F)_3$ をコーティングしたサンプル10と比較して各工程での輝度  
10 の劣化率についてほとんど差はないが、青色一色点燈時の輝度は大きく減少していることがわかる。

以上の結果、青色蛍光体のBa-O側面近傍のみに撥水性の酸化物や  
15 フッ素を含む酸化物がコーティングされたことにより、蛍光体焼成時のまわりの雰囲気による水あるいはパネル封着時のMgOや隔壁、封着フリット材および蛍光体から出た水が蛍光体の表面の欠陥層（Ba-O層）に吸着しなくなったためである。また、Ba-O層側面のみにコーティングしているために全面コーティングしているものより青色の輝度が高い。

#### （実験4）（撥水処理の効果）

20 モデル実験として、Ba-O層のみを撥水処理した青色蛍光体と処理しない青色蛍光体を60℃90%の相対湿度中に10分間放置した後、100℃で乾燥しその後これらの蛍光体のTDS分析（昇温脱離ガス質量分析）の結果、水の物理吸着（100℃付近）および化学吸着（300℃～500℃）のピークが撥水処理をしたサンプル（サンプルNo.  
25 1～10）は、比較サンプル（サンプルNo. 11、12）と比較して

大幅に少なかった。

(実験 5)

上記実験 1 においては、本発明に係る青色蛍光体をプラズマディスプレイ装置に用いていたが、同じく紫外線により励起されることにより発  
5 光する蛍光灯に本発明を適用した青色蛍光体を用いた蛍光灯サンプルを作成した。

公知の蛍光灯において、ガラス管内壁に形成される蛍光体層として、  
上記表 1 に示すサンプル 7 の条件下で作成した各色の蛍光体を混合した  
ものを塗布して形成することにより蛍光灯サンプル 1 4 を作成した。比  
10 較例として、従来の固相反応で作成し、撥水処理していないサンプル 1  
3 (表 1) の条件下で作成した各色蛍光体を混合したものを塗布して蛍  
光体層を形成した比較蛍光灯サンプル 1 5 も同様に作成した。その結果  
を表 3 に示す。

【表 3】

15

試料 番号	蛍光体	輝度(cd/cm <sup>2</sup> )	100V,60Hz 5000 時間後の輝度変化
14	試料番号 7 の蛍光体	6500	-0.012
15*	試料番号 11 の蛍光体	6600	-14.6%

\*試料番号 15 は比較例

20

産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明によれば、蛍光体層を構成する青色蛍光  
体粒子の Ba-O 層の鏡映面端部近傍に選択的に酸化物あるいは弗素を  
含有する酸化物のコーティングを行った蛍光体とすることにより、蛍光  
25 体層の各種工程での劣化を防止することができ、パネルやランプの輝度

および寿命、信頼性の向上を実現することができる。



## 請 求 の 範 囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により  
5 励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、

前記蛍光体層は  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  および  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  のいずれか一方で表される化合物青色蛍光体層を有し、  
前記青色蛍光体は、Ba原子を含有する層の少なくとも鏡映面端部近傍  
10 が  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $La_2O_3$ 、 $LaPO_4$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Si(O-F)_2$ 、 $La_2(O-F)_3$ 、 $Al_2(O-F)_3$  の内のいずれか一種以上の物質でコーティングされたことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

- 15 2. 紫外線により励起されて可視光を発光する  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  および  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  のいずれか一方の結晶構造からなる青色蛍光体であって、前記青色蛍光体のBa原子を含有する層の少なくとも鏡映面端部近傍が酸化物および弗素を含有する酸化物のいずれか一方でコーティングされていることを特徴とする蛍光体。

20

3. コーティングされた酸化物および弗素を含有する酸化物のいずれか一方が、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $La_2O_3$ 、 $LaPO_4$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Si(O-F)_2$ 、 $La_2(O-F)_3$ 、 $Al_2(O-F)_3$  の内のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項2記載の蛍光

25 体。

4. 青色蛍光体を構成する元素を含む金属塩および有機金属塩のいずれか一方と水性媒体とを混合することにより混合液を作成する混合液作成工程と、

- 5 前記混合液を乾燥後焼成して  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  および  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  のいずれか一方の蛍光体を作成する工程と、

前記蛍光体を弱酸性水溶液中で表面処理する工程と、

- 10 前記蛍光体の Ba 原子を含有する層の少なくとも鏡映面端部近傍を  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $La_2O_3$ ,  $LaPO_4$ ,  $Zn_2SiO_4$ ,  $Si(O-F)_2$ ,  $La_2(O-F)_3$ ,  $Al_2(O-F)_3$  のいずれか一種以上でコーティングする工程と  
を有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

- 15 5. 原料と水性媒体とを混合することにより混合液を作成する混合液作成工程と、

前記混合液と塩基性水溶液とを混合することにより  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  および  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  のいずれか一方の青色蛍光体の前駆体を作成する前駆体作成工程と、

- 20 前記前駆体とアルカリ水とが混合された溶液を温度が  $100^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  で圧力が  $0.2\text{ MPa} \sim 25\text{ MPa}$  の状態で水熱合成反応を行う水熱合成工程と、

前記水熱合成によって得られた青色蛍光体を  $1350^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$  の水素を含む窒素雰囲気中でアニールする工程と、

- 25 前記アニール工程によって得られた青色蛍光体を分級する工程と、

前記分級工程によって選別された蛍光体のBa原子を含有する層の少なくとも鏡映面端部近傍に、酸化物および弗素酸化物のいずれか一方をコーティングする工程と

を有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

5

6. コーティングされた酸化物および弗素を含有する酸化物のいずれか一方が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaPO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-\text{F})_2$ 、 $\text{La}_2(\text{O}-\text{F})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{O}-\text{F})_3$ の内のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項5記載の蛍光  
10 体の製造方法。

7. 水分濃度が0.025%以下の溶液中に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ および $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ のいずれか一方の青色蛍  
光体と、Si、Al、La、Zn、P、Fの内のいずれか一種以上を  
15 有する有機化合物を分散させて、前記青色蛍光体のBa原子を含有する層の少なくとも鏡映面端部近傍に酸化物および弗素酸化物のいずれか一方をコーティングすることを特徴とする蛍光体の製造方法。

8. 水分濃度が0.025%以下の溶液がアルコール類であることを  
20 特徴とする請求項7記載の蛍光体の製造方法。

9. Si、Al、La、P、Znの内のいずれか一種以上を含有する有機化合物が、これらの金属のアルコキシド化合物 $[\text{M}(\text{O}-\text{R})_n]$ (ただし、Mは、Si、Al、La、P、Znのうちのいずれか一種以上、  
25 Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、nは整数)であることを特徴とする請求項7記載の蛍光

体の製造方法。

10. Si、Al、La、P、Zn、Fの内のいずれか一種以上を含有する有機化合物が、これらの金属のアセチルアセトン化合物〔M(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>〕、およびヘキサフルオロアセチルアセトン化合物〔M(C<sub>5</sub>HF<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)〕（ただし、Mは、Si、Al、La、P、Znのうちのいずれか一種以上）のいずれか一方であることを特徴とする請求項7記載の蛍光体の製造方法。

- 10 11. 弗素を含有する有機化合物が珪フッ化水素酸（H<sub>2</sub>SiF<sub>4</sub>）であることを特徴とする請求項7記載の蛍光体の製造方法。

1/6

FIG. 1

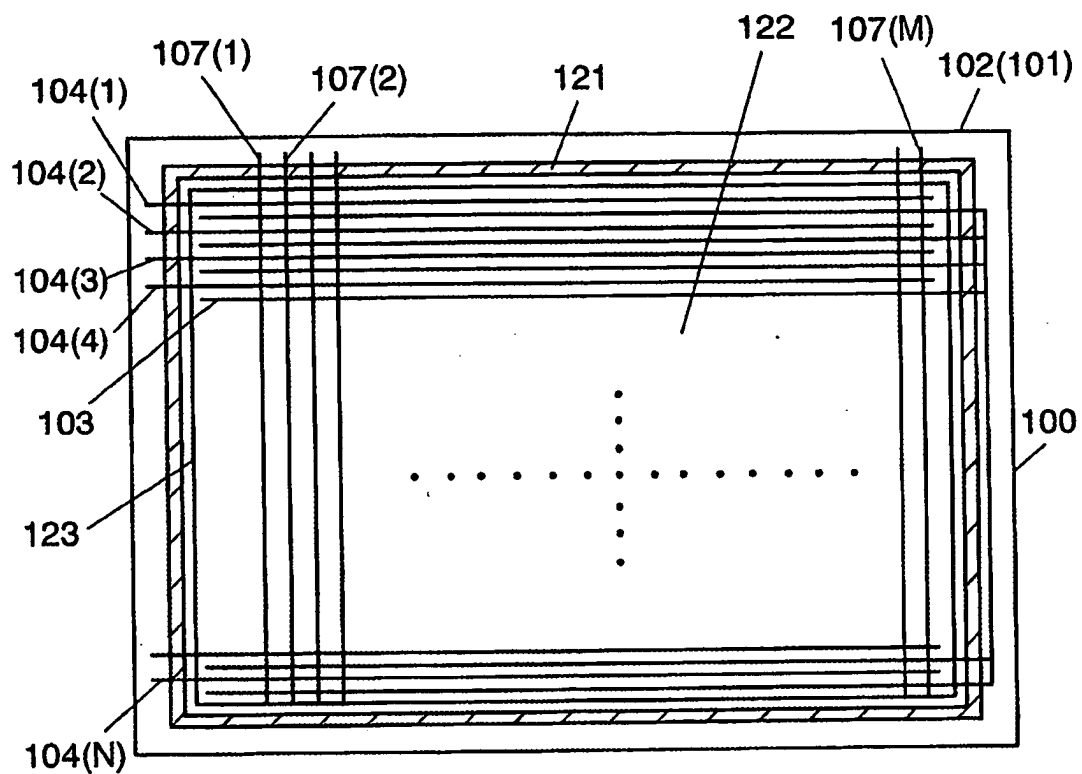


FIG. 2

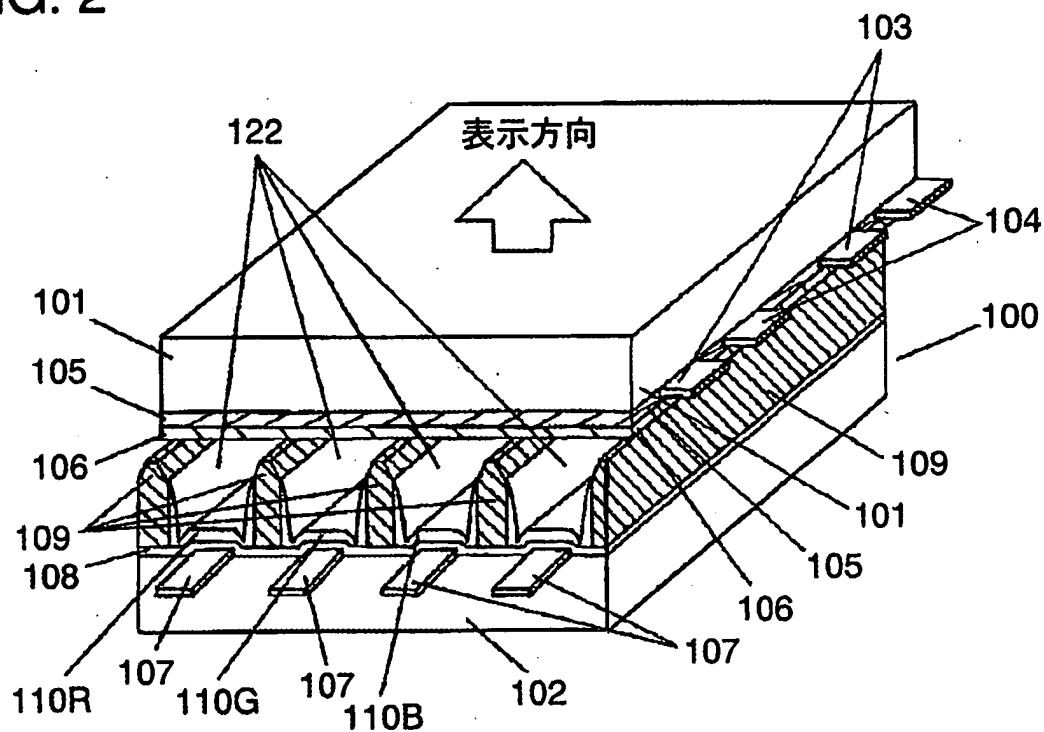
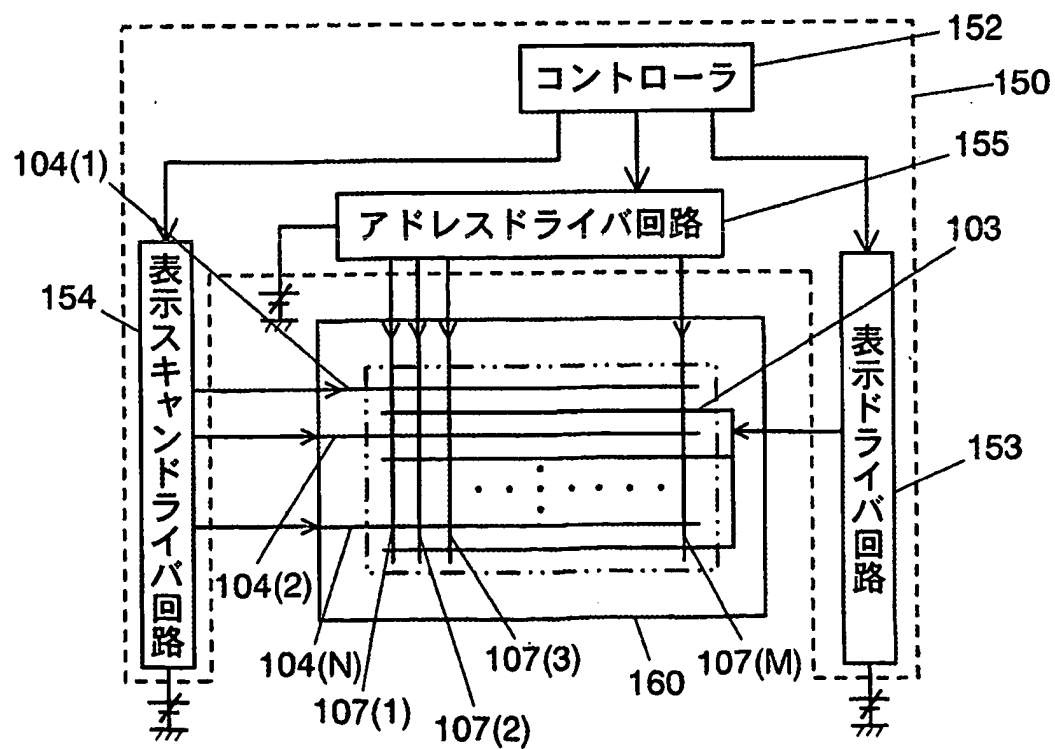
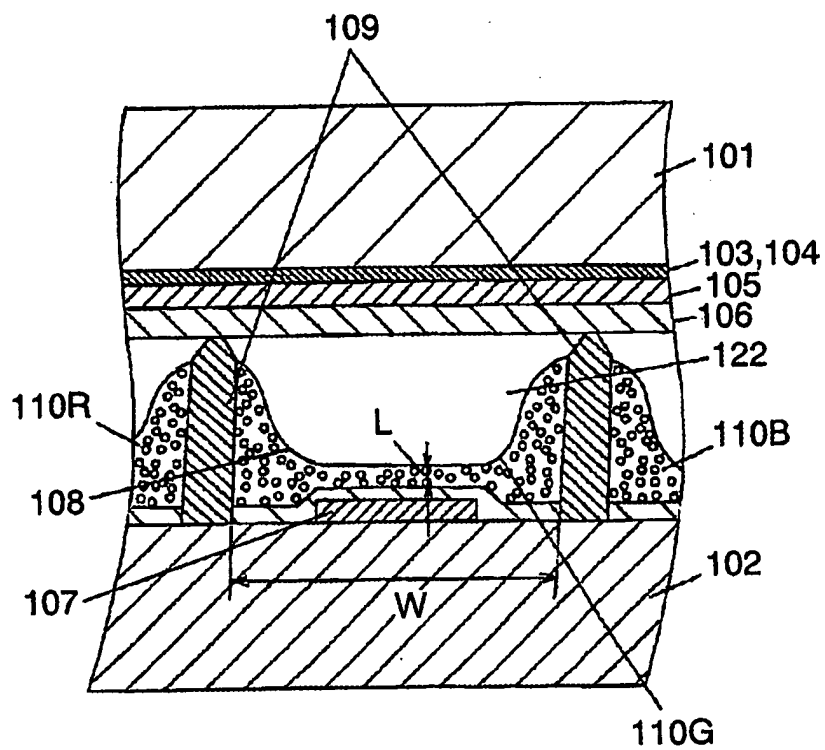


FIG. 3



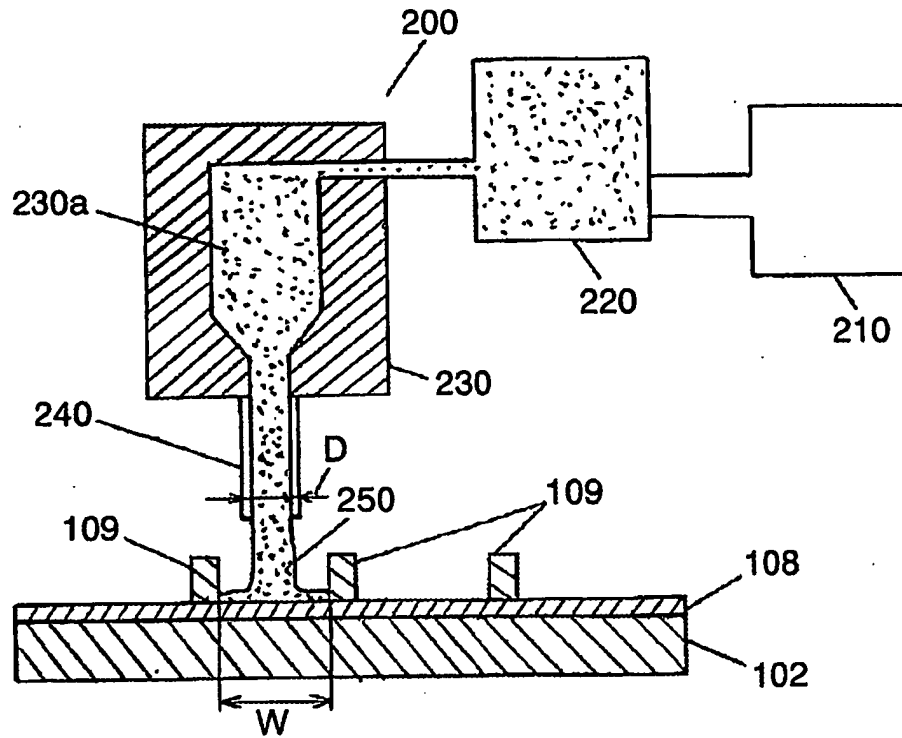
3/6

FIG. 4



4/6

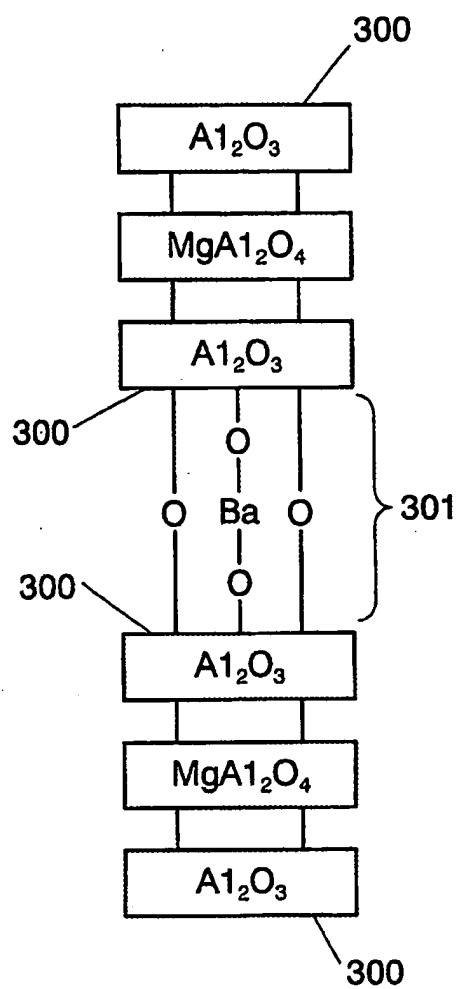
FIG. 5





5/6

FIG. 6



## 図面の参照符号の一覧表

100	PDP
101	前面ガラス基板
103	表示電極
104	表示スキャン電極
105	誘電体ガラス
106	MgO保護層
107	アドレス電極
108	誘電体ガラス層
109	隔壁
110R	蛍光体層 (赤)
110G	蛍光体層 (緑)
110B	蛍光体層 (青)
122	放電空間
300	鏡映面
301	端部

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/09261

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/64, C09K11/08, H01J11/02, H01J17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/08-11/89, H01J11/02, H01J17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-89759 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claim 1; example 1 & EP 1076083 A1	1-6 7-11
X	JP 2001-55567 A (Fujitsu Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims 3, 5; examples (Family: none)	1-6 "
X	JP 2000-34478 A (Kasei Optonix, Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Claim 1; Par. Nos. [0017], [0021] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 November, 2002 (26.11.02)

Date of mailing of the international search report  
10 December, 2002 (10.12.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09261

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-172244 A (Toshiba Corp.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims 1 to 2; Par. No. [0005] (Family: none)	1-6
X	JP 10-125240 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 May, 1998 (15.05.98), Claim 6; Par. Nos. [0014], [0017], [0034], [0039] (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup>. C09K11/64, C09K11/08, H01J11/02, H01J17/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup>. C09K11/08-11/89, H01J11/02, H01J17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-89759 A(コニンクレッカフィリップ スエレクトロニクスエヌ・イ) 2001. 04. 03 請求項 1, 実施例 1 & EP 1076083 A1	1-6 7-11
X	JP 2001-55567 A(富士通株式会社) 2001. 02. 27 請求項 3, 5, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2000-34478 A(化成エレクトロニクス株式会社) 2000. 02. 02 請求項 1, 段落 0017, 0021 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-172244 A(株式会社東芝)1999. 06. 29 請求項 1 - 2、段落0005 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 10-125240 A(松下電器産業株式会社)1998. 05. 15 請求項 6, 段落0014, 0017, 0034, 0039 (ファミリーなし)	1-6